ČESKOSLOVENSKÁ SOCIALISTICKÁ REPUBLIKA
( 19 )

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

258081

(11) $B_1$

(61)
(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 30 10 86
(21) PV 7880-86.P

(51) Int. Cl.[4]
C 08 B 11/00

(40) Zveřejněno 12 11 87
(45) Vydáno 03.03.89

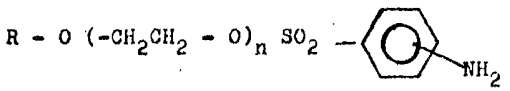
(75)
Autor vynálezu

TOKAR OLDŘICH, ÚSTÍ NAD LABEM

(54)

## Způsob přípravy vysokopórezní perlové celulosy obsahující aminofenylethylsulfonové skupiny

Účelem řešení je způsob přípravy vysokoporezní perlové celulosy obsahující aminofenylethylsulfonové skupiny obecného vzorce



kde symboly -R, $-NH_2$ a *n* mají význam uvedený v popise. Účelu se dosahuje reakcí perlové celulosy nebo jejího hydroxylalkylderivátu s 3 nebo 4-aminofenylsulfatoxyethylsulfonem v prostředí směsi pyridinu a vody za přítomnosti hydroxidu alkalického kovu při teplotě 30 až 80 °C po dobu 1 až 8 hodin.

Vynález se týká způsobu přípravy vysokopórézní perlové celulosy obsahující aminofenylethylsulfonové skupiny.

Sorpční materiály, obsahující primární aromatické aminoskupiny, nalézají široké uplatnění v různých oborech chemie i chemické technologie buď přímo jako takové, nebo po jejich diazotaci k imobilizaci enzymů, nebo jako výchozí materiál pro přípravu chelatačních sorbentů.

Pro zavedení aminoarylových zbytků do makromolekuly polysacharidů byla vypracována celá řada postupů. Mezi nejpoužívanější patří reakce p.nitrobenzylchloridu s polysacharidy na bázi agarosy nebo dextranu a následující redukce vzniklého p-nitrobenzylpolysacharidu, dále adice aminoarylvinylsulfonů na hydroxylové skupiny celulosy v prostředí dimetylsulfoxidů při 75 °C po dobu 15 hodin za přítomnosti hydroxidu sodného (2,7 % N, 1,95 mmol N $g^{-1}$). Vyššího stupně adice aminoarylvinylsulfonů na celulosu lze dosáhnout v prostředí chlorbenzenu s předcházejícím vysušením celulosy z pyridinu. Vlastní navázání aminoarylvinylsulfonu se provádí při 80 °C po dobu 5 hodin (3,5 % N, 2,5 mmol$_N$ $g^{-1}$).

Je snahou dosáhnout co nejvyššího stupně navázání aminoarylového zbytku do makromolekuly celulosy (vyjádřeno v molech primárních aromatických aminoskupin navázaných na 1 gram suché celulosy), neboť tím je determinována maximálně dosažitelná výměnná kapacita dále připravených sorbentů. Stupeň adice závisí nejen na kvalitě samotné celulosy, druhu reakčního prostředí a

všech dalších reakčních podmínkách, ale ve velké míře také na předúpravě výchozí celulosy (odvodňování či sušení perlové celulosy).

Pro sorpční chování sorbentů má velký význam jejich porozita. Výchozí perlová celulosa je vysoce pórézní materiál a má až 90 % objemových pórů a obsahuje až 5,6 g vody/g sušiny celulosy. Pro tento vysoký obsah vody v perlové celulose nelze používat perlovou celulosu v původním nabotnalém stavu, neboť tato voda zřeďuje reakční směs a tím se získají produkty s nízkou výměnnou kapacitou nebo je třeba používat velkého přebytku reakčních činidel. Pokud se odstraní voda z perlové celulosy přímo odpařením, dojde k úplné ztrátě porozity.

Dobré výsledky navázání aminoarylových zbytků do makromolekuly perlové celulosy se dosahují při použití předem vysušené perlové celulosy z prostředí organického rozpouštědla. Tímto způsobem se sice dosáhne velkého stupně navázání aminoarylového zbytku do perlové celulosy, avšak v důsledku vysušení perlové celulosy dochází částečně k nevratnému snížení porozity, neboť vysušením perlové celulosy i z prostředí organického rozpouštědla dochází k většímu či menšímu nevratnému snížení porozity.

Tato částečně nevratná ztráta porozity ve srovnání s porozitou výchozí perlové celulosy je velkou nevýhodou postupu přípravy perlové celulosy s vázaným aminoarylvinylsulfonem podle AO 216 393, neboť chelatační deriváty připravené z těchto polotovarů vykazují pomalou kinetiku sorpce (Ostsorb salicyl, t.j. perlová celulosa obsahující chemicky vázanou kyselinu salicylovou vykazuje poločas výměny 118 sekund pro roztok $CuSO_4$ o koncentraci c = 0,05 $mol.l^{-1}$ při pH tohoto roztoku 4,4).

Vysoká porozita konečného produktu je nezbytná též pro úspěšnou sorpci vysokomolekulárních látek, pro sorpci imunoglobulinů a jiných biologicky aktivních látek při použití tohoto derivátu perlové celulosy jako nosiče v afinitní chromatografii.

Uvedené nevýhody aminoarylových derivátů perlové celulosy obsahující aminofenylethylsulfonové skupiny lze odstranit způsobem přípravy podle tohoto vynálezu.

Podstata způsobu přípravy vysokopórézní perlové celulosy obsahující aminofenylethylsulfonové skupiny spočívá v tom, že se perlová celulosa nebo její hydroxyalkylderivát nechá reagovat s 3 nebo 4-aminofenylsulfatoxyethylsulfonem v prostředí směsi pyridinu a vody v obj. poměru 1 : 1 až 1 : 3 za přítomnosti hydroxidu alkalického kovu při teplotě 30 až 80 °C po dobu 1 až 8 hodin. Po zneutralizování reakční směsi se produkt izoluje a promyje vodou. Postupem podle vynálezu se dosáhne stupně adice až $2,5.10^{-3}$ mol.$g^{-1}$ celulosy při obsahu vody v produktu až 77 % hmot.

Vyšší účinek vynálezu spočívá ve srovnání se současným technickým stavem v tom, že výchozí perlovou celulosu není třeba odvodňovat ani vysušovat, takže nemůže dojít k nevratné ztrátě porozity, navíc přidáním vody do reakčního prostředí se sníží spotřeba pyridinu, což má význam nejen ekonomický, ale i ekologický. Dále pak výsledná perlová celulosa obsahující aminofenylethylsulfonové skupiny vykazuje vyšší obsah vody a tím i vyšší obsah pórů než perlová celulosa připravená podle AO 216 393. Porovnání vlastností perlové celulosy obsahující p-aminofenylethylsulfonové skupiny připravené podle tohoto vynálezu a podle AO 216 393 je v tabulce 1.

Tabulka 1

| | přihl. vyn. | | AO 216 393 | |
|---|---|---|---|---|
| druh celulosy, výchozí | SFC+ | HET++ | SFC+ | HET++ |
| % vody v produktu | 73,99 | 77,22 | 63,89 | 69,50 |
| objem pórů, $cm^3/g$ suš. | 2,84 | 3,39 | 1,77 | 2,28 |
| mmol N / g suš. cel. | 2,62 | 2,34 | 2,03 | 1,66 |

\+ základní perlová celulosa

++ perlová hydroxyethylcelulosa

Příklad 1

50 g odsáté perlové celulosy se rozmíchá ve směsi 27 ml pyridinu a 27 ml vody, ve které se předem rozpustí 23,6 g 4-aminofenylsulfatoxyethylsulfonu. Po přídavku 7,8 g hydroxidu sodného se směs míchá při 80 °C jednu hodinu. Nyní se reakční směs okyselí 50 ml 7%ní kyselinou chlorovodíkovou, produkt se odsaje a promyje vodou.

Získaná celulosa s 4-aminofenylsulfoethylovými skupinami obsahuje 3,67 hmot. % N, což odpovídá 2,62 . $10^{-3}$ mol.$g^{-1}$ obsah vody v produktu je 73,99 %, objem pórů 2,84 $cm^3.g^{-1}$.

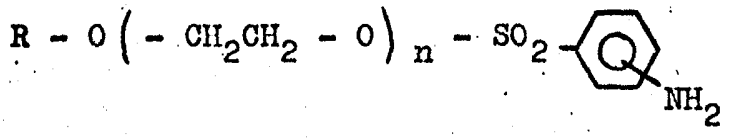
Příklad 2

50 g odsáté perlové hydroxyethylcelulosy se rozmíchá ve směsi 14 ml pyridinu a 42 ml vody, ve které se předem rozpustí 24,0 g 3-aminofenylsulfatoxyethylsulfonu. Po přídavku 8 g hydroxidu draselného se směs míchá při 40 °C 8 hodin. Nyní se reakční směs okyselí 50 ml 7%ní kyselinou chlorovodíkovou, produkt se odsaje a promyje vodou.

Získaná hydroxyethylcelulosa s 3-aminofenylsulfoethylovými skupinami obsahuje 3,28 hmot. % N, což odpovídá 2,34.$10^{-3}$ mol/g, obsah vody v produktu je 77,22 %, objem pórů 3,39 $cm^3.g^{-1}$.

# P Ř E D M Ě T  V Y N Á L E Z U

Způsob přípravy vysokopórézní perlové celulosy obsahující aminofenylethylsulfonové skupiny obecného vzorce



kde R je zbytek perlové celulosy, skupina $-NH_2$ je na benzenovém jádře v poloze 3 nebo 4, a n je 0 nebo 1, vyznačený tím, že se perlová celulosa nebo její hydroxyalkylderivát nechá reagovat s 3 nebo 4-aminofenylsulfatoxyethylsulfonem v prostředí směsi pyridinu a vody v objemovém poměru 1 : 1 až 1 : 3 za přítomnosti hydroxidu alkalického kovu při teplotě 30 až 80 °C po dobu 1 až 8 hodin.